

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-86822

(P2000-86822A)

(43) 公開日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル (参考)
C 0 8 L 21/00		C 0 8 L 21/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34	
9/04		9/04	
C 0 8 L 53/00		C 0 8 L 53/00	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-261375

(22) 出願日 平成10年9月16日 (1998.9.16)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72) 発明者 長谷川 直樹

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 岡本 浩孝

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100079142

弁理士 高橋 祥泰 (外1名)

最終頁に続く

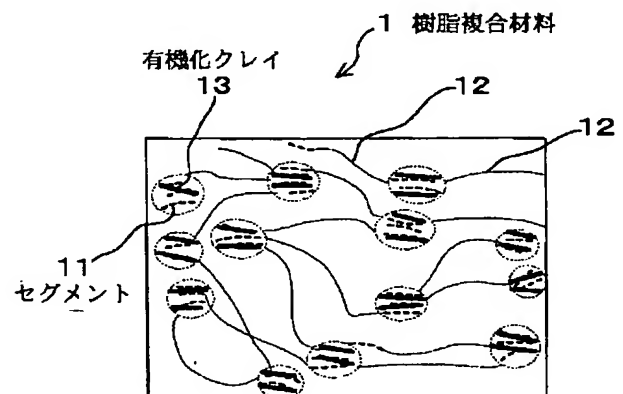
(54) 【発明の名称】 樹脂複合材料

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性に優れ、常温においても架橋ゴムのようなしなやかな弾力性を有する、樹脂複合材料を提供すること。

【解決手段】 複数種類のセグメント11、12よりなるブロック共重合体タイプ熱可塑性エラストマの少なくとも1種類のセグメント11に対し有機化クレイ13が分散している。

(図1)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数種類のセグメントよりなるブロック共重合体タイプ熱可塑性エラストマの少なくとも1種類のセグメントに対し有機化クレイが分散していることを特徴とする樹脂複合材料。

【請求項2】 請求項1において、上記複数種類のセグメントは、官能基を有するハードセグメントと、官能基をもたない、または上記ハードセグメントの持つ官能基よりも極性の弱い官能基を有するソフトセグメントとよりなることを特徴とする樹脂複合材料。

【請求項3】 請求項2において、上記ハードセグメントは、ポリスチレン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステルより選ばれる少なくとも1種類よりなる分子鎖であり、また、上記ソフトセグメントは、ポリブタジエン、水添ポリブタジエン、ポリイソプレン、水添ポリイソプレン、ポリエーテルより選ばれる少なくとも1種類よりなる分子鎖であることを特徴とする樹脂複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、熱可塑性エラストマと有機化クレイとよりなる樹脂複合材料に関する。

【0002】

【従来技術】従来、ハードセグメント11とソフトセグメント12とよりなるブロック共重合体タイプ熱可塑性エラストマ91は、図4(a)に示すごとく、ミクロン～サブミクロン単位での分離が発生した状態をとるため（ミクロ相分離構造）、弾性率が大きく、架橋ゴムのな性能を発揮することが知られている。

【0003】これはブロック共重合体タイプ熱可塑性エラストマ91がハードセグメント11とソフトセグメント12とよりなり（後述する図2参照）、ハードセグメント11は極性が強い官能基を有し、ソフトセグメント12は極性がないか、あるいは極性の弱い官能基を有しているためである。

【0004】極性の強いハードセグメント11は互いが固く結合して、架橋ゴムにおける架橋点と同様の構造と役割を果たすこととなり、極性のない（または弱い極性を持つ）ソフトセグメント12は互いが殆ど結合することがない。この構造は架橋点でゴム分子間が結合された状態にある架橋ゴムとよく似ている。そのため、このようなブロック共重合体タイプ熱可塑性エラストマ91は一般的な架橋ゴムと似た性能を有する。そして、通常のエラストマと同様の成形性を備えているため、成形性に優れた各種弾性材料として大いに有用である。

【0005】しかし、上記ブロック共重合体タイプ熱可塑性エラストマ91には耐熱性が低いという問題が知られている。これは、上記ハードセグメント11が熱可塑性であることから、高温でのハードセグメント11間の結合が弱くなるためである。ハードセグメント11がスチレンよりなる場合には、70～80℃で弾性率が低下

して、架橋ゴムのような弾力性が失われてしまう。また、ハードセグメント11がアミドやエステルよりなる場合には、100～150℃で弾性率が低下し、弾力性が失われてしまう。

【0006】この問題を解決するために、従来、図4(b)に示すごとく、ハードセグメント11を増量し、架橋点として機能する部分の数や大きさを増やしたブロック共重合体タイプ熱可塑性エラストマ92となすことで、耐熱性向上を図る試みがなされていた。

【0007】

【解決しようとする課題】しかしながら、ハードセグメントは硬度の高い部分でもあるため、いたずらにハードセグメントを増量すれば、相対的にソフトセグメントの量が減少するため、常温での硬度が上昇し、架橋ゴムのようになしなやかな弾力性がブロック共重合体タイプ熱可塑性エラストマから失われてしまうおそれがあった（後述する図3参照）。

【0008】本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、耐熱性に優れ、常温においても架橋ゴムのようになしなやかな弾力性を有する、樹脂複合材料を提供しようとするものである。

【0009】

【課題の解決手段】請求項1に記載の発明は、複数種類のセグメントよりなるブロック共重合体タイプ熱可塑性エラストマの少なくとも1種類のセグメントに対し有機化クレイが分散していることを特徴とする樹脂複合材料にある。

【0010】本発明にかかるブロック共重合体タイプ熱可塑性エラストマは、後述する図2に示すごとく、複数種類のセグメントからなるポリマ等より構成されており、各セグメントがミクロン～サブミクロン単位の領域で分離した、ミクロ相分離構造を形成する。

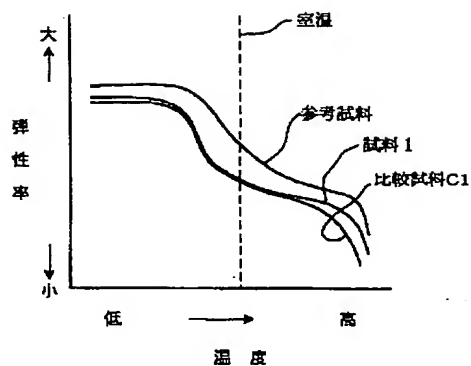
【0011】上記有機化クレイはミクロ相分離構造の少なくとも1種類のセグメントで構成された相に対して分散している。有機化クレイが分散する相は、有機化クレイと各相を形成するセグメントの分子連鎖との親和性により定まり、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリエステル、ポリスチレン等の極性の高い相に上記有機化クレイは分散しやすい。なお、有機化クレイの一部が他相に分散していても本発明の効果を得ることができる。

【0012】上記有機化クレイは1 μ m以下の粒径となって、上記エラストマに対して分散していることが好ましい。これにより本発明の効果を実感に得ることができる。また、上記有機化クレイが上記セグメントに分散する際には、セグメント（またはこのセグメントを構成するポリマ）が上記有機化クレイの層間にインターカレートしていることが好ましい。

【0013】上記有機化クレイは層状構造を持った物質である。上記インターカレートとは、この有機化クレイ

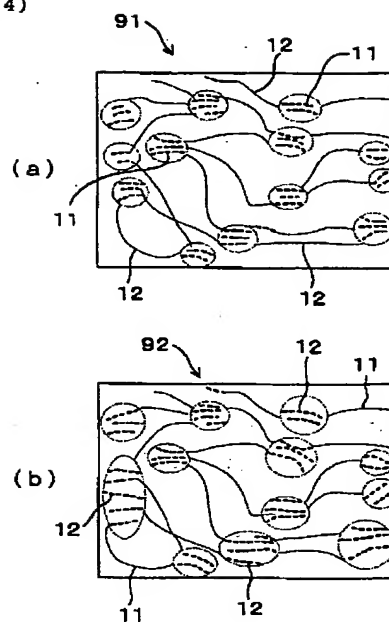
【図3】

(図3)



【図4】

(図4)



フロントページの続き

(72)発明者 臼杵 有光
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 4J002 BP011 BP031 CF171 CK021
CL091 CP171 CP181 DJ036

一カレートし、積層状態のシートをほぼ単層の状態としてしまう。

【0063】これにより、ばらばらとなったモンモリロナイトのシートが各セグメントを拘束しつつ、各セグメントを相互に結合させる役割を果たすこととなり、図1に示すとき、架橋ゴムの架橋点にも似た構造を樹脂複合材料の内部に生じせしめることとなる。

【0064】以上により、本例にかかる試料1～試料3は架橋ゴムとよく似たしなやかな弾性を発揮することができ、更に、モンモリロナイトのシートが各セグメントを拘束する力はかなり強いので、図3に示すごとく、より高い温度での弾性率の低下を防ぐことができる。つまり樹脂複合材料の耐熱性を高めることができる。

【0065】

【発明の効果】上述したごとく、本発明によれば、耐熱性に優れ、常温においても架橋ゴムのようしなやかな弾力性を有する、樹脂複合材料を提供することができ

る。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態例における、樹脂複合材料における有機化クレイの分散状態を示す説明図。

【図2】実施形態例における、樹脂複合材料を構成するブロック共重合体タイプ熱可塑性エラストマを示す説明図。

【図3】実施形態例における、試料1、比較試料C1、参考試料における、温度と弾性率との関係を示す線図。

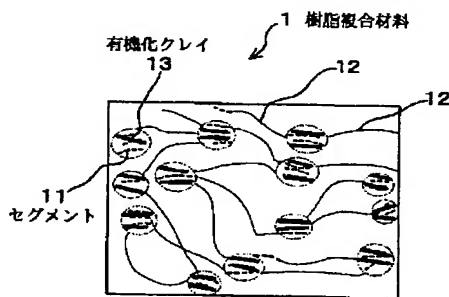
【図4】実施形態例における、(a)ブロック共重合体タイプ熱可塑性エラストマの説明図、(b)ハードセグメントを増量したブロック共重合体タイプ熱可塑性エラストマの説明図。

【符号の説明】

- 1... 樹脂複合材料、
- 11、12... セグメント、
- 13... 有機化クレイ、

【図1】

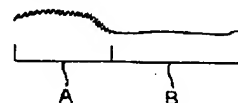
(図1)



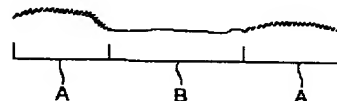
【図2】

(図2)

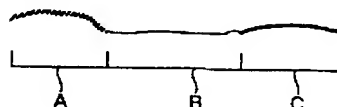
(a) AB型



(b) ABA型



(c) ABC型



で観察したところ、図1に示すごとく、モンモリロナイトがnmのオーダーで樹脂に対し、島状に分布していることが分かった（分散している箇所とそうでない箇所があることが分かった）。

【0050】また、動的粘弾性測定により、この樹脂の弾性率の温度依存性を測定した。なお、この時の昇温速度は2℃/分とした。以上の結果、試料1にかかるこの樹脂は特定箇所にのみ有機化クレイが非常に細かに分散し、更にこの樹脂の90℃における貯蔵弾性率は13.0MPaであることが分かった。

【0051】次に、試料2について説明する。試料1の方法で作製した有機化したモンモリロナイト22.4gを水添SBS（試料1と同様のタフテックH1013）400gと共に二軸押出機に投入し、両者を熔融混練した。混練温度は200℃、軸回転数は200rpmであった。二軸押出機より押出されて得られた樹脂の無機分を灼残法により求めたところ、3重量%であった。

【0052】また、この樹脂を上記と同様に調べたところ、試料1と同様にモンモリロナイトがnmのオーダーで樹脂に対し、島状に分布していることが分かった。また、この樹脂を上記と同様に動的粘弾性測定を行い、弾性率の温度依存性を測定した。なお、この時の昇温速度は2℃/分とした。この結果、試料2にかかるこの樹脂も有機化クレイが細かく分散し、90℃における貯蔵弾性率が11.8MPaであることが分かった。

【0053】次に、比較試料C1について説明する。比較試料C1は水添SBS（試料1と同様のタフテックH1013）である。この樹脂を上記と同様に動的粘弾性測定を行い、弾性率の温度依存性を測定した。なお、この時の昇温速度は2℃/分とした。この結果、比較試料C1にかかるこの樹脂の90℃における貯蔵弾性率は9.1MPaであることが分かった。以上、試料1、試料2及び比較試料C1より、有機化した特定のセグメント（本例においてはポリスチレンの部分となる）に対してクレイを分散させることで90℃における貯蔵弾性率をより大きな値に維持することができることが分かった。

【0054】なお、図3に試料1と比較試料C1との弾性率と温度との関係を上記と同様に測定して記載した。同図より知れるごとく、試料1と比較試料C1は低温～室温までは殆ど同じような弾性率を持っている。温度が高くなるにつれて比較試料C1の弾性率は低下し、比較試料C1から架橋ゴムのようなしなやかさが失われていくことが分かった。一方、試料1は高温となってもある程度の温度範囲においてより高い弾性率を維持できることが分かった。

【0055】なお、参考試料として、重合時のスチレンの割合を多くするという方法でポリスチレンよりなるセグメントを増量し、前述した図4（b）にかかるような状態としたものを準備し、これについても弾性率と温度

との関係を測定して同図に記載した。このものの弾性率はいかなる温度範囲においても（低温～室温～高温のいずれにおいても）、試料1、比較試料C1よりも高かった。しかしながら、この参考試料にかかる樹脂は室温時の弾性率が高いため、試料1に比べて、使用時に硬くなり、取り扱いにくくなるという問題が生じ易い。

【0056】次に、試料3について説明する。試料1の方法で作製した有機化したモンモリロナイト38.4gをウレタン系エラストマ（エストランC95A（武田バーディッシュウレタン工業製））500gと共に二軸押出機に投入し、両者を熔融混練した。混練温度は200℃、軸回転数は200rpmであった。二軸押出機より押出されて得られた樹脂の無機分を灼残法により求めたところ、5重量%であった。

【0057】なお、上記ウレタン系エラストマ（エストランC95A（武田バーディッシュウレタン工業製））は、ポリウレタンよりなるセグメントと、ポリエーテルよりなるセグメントを有する物質である。

【0058】また、この樹脂を上記と同様に調べたところ、モンモリロナイトがnmのオーダーで樹脂に対し、図1に示すごとく、島状に分布していることが分かった。また、この樹脂を上記と同様に動的粘弾性測定を行い、弾性率の温度依存性を測定した。なお、この時の昇温速度は2℃/分とした。この結果、試料3にかかるこの樹脂の150℃における貯蔵弾性率は10.1MPaであることが分かった。

【0059】次に、比較試料C2について説明する。比較試料C2はウレタン系エラストマ（試料3と同様のエストランC95A）である。この樹脂を上記と同様に動的粘弾性測定を行い、弾性率の温度依存性を測定した。なお、この時の昇温速度は2℃/分とした。この結果、比較試料C2にかかるこの樹脂の150℃における貯蔵弾性率は7.2MPaであることが分かった。

【0060】以上、試料3、比較試料C2より、ウレタン系エラストマというブロック共重合体タイプ熱可塑性エラストマのポリウレタンよりなるセグメントに有機化したクレイを分散させることで150℃における貯蔵弾性率をより大きな値に維持できることが分かった。

【0061】本例の作用効果について以下に説明する。本例にかかる試料1～試料3にかかる樹脂複合材料は、いずれも2つのセグメントよりなるブロック共重合体タイプ熱可塑性エラストマの一方のセグメントに対し、有機化したモンモリロナイトが分散した状態にある。

【0062】モンモリロナイトは粘土鉱物で、珪酸塩のシートが何枚も積み重なったような層状構造を有している。有機化したモンモリロナイトと上記エラストマとを上述したごとく二軸押出機で熔融混練することにより、モンモリロナイトの層状構造を構成するシート間に、エラストマにおける極性の強いセグメント（試料1及び2ではポリスチレン、試料3ではポリウレタン）がインタ

が好ましい。これにより、耐熱性を高め、クリープ特性を高めることができる。

【0037】有機化クレイが0.1重量部未満である場合には、有機化クレイの量が少なすぎて、ハードセグメント間を充分拘束できず、本発明の効果が得られなくなるおそれがある。一方、有機化クレイが300重量部を越えた場合には、クレイの分散が不十分となるおそれがある。なお、上記有機化クレイの量の下限は1重量部とすることがより好ましい。

【0038】本発明にかかる樹脂複合材料は、通常のゴムと同様の弾性材料として広く使用することができる。例えば、ホース材料、防振材料、自動車内外装材料等に加工して使用することができる。また、ゴムのような性質を持っていたり、樹脂と同様に加工することができるため、射出成形材料、押出成形材料、プレス成形材料、ブロー成形材料、フィルム材料として使用することができる。

【0039】次に、請求項2の発明のように、上記複数種類のセグメントは、官能基を有するハードセグメントと、官能基をもたない、または上記ハードセグメントの持つ官能基よりも極性の弱い官能基を有するソフトセグメントとよりなることが好ましい。

【0040】この場合、ハードセグメントは極性の強い官能基を有する部分である。後述するごとく、例えば、ポリスチレン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル等からなる分子鎖からなるものを使用することが好ましい。他方のソフトセグメントは官能基を持たない、または弱い極性の（上記ハードセグメントの官能基よりも弱い極性の）官能基を持った部分である。後述するごとく、例えば、ポリブタジエン、水添ポリブタジエン、ポリイソプレン、水添ポリイソプレン、ポリエーテル等よりなる分子鎖からなるものを使用することが好ましい。

【0041】このようなエラストマを使用することで、上記有機化クレイはハードセグメントに対して選択的に分散する。これにより、ハードセグメントがクレイにより拘束され、ハードセグメント間の結合力が増大する。また、ソフトセグメント間はクレイが分散しない。これにより、本発明の効果を確実に得ることができる。更に、上記ハードセグメントにより本発明にかかる樹脂複合材料の耐熱性をより高めることができ、上記ソフトセグメントにより本発明の樹脂複合材料のゴムのような弾力性をより高めることができる。

【0042】なお、有機化クレイのすべてがハードセグメントにのみ分散する必要はなく、一部がソフトセグメントに対し分散した状態にあっても、本発明の効果をすることができる。

【0043】また、請求項3に記載の発明のように、上記ハードセグメントは、ポリスチレン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステルより選ばれる少なくとも1種類よりなる分子鎖であり、また、上記ソフトセグメント

は、ポリブタジエン、水添ポリブタジエン、ポリイソプレン、水添ポリイソプレン、ポリエーテルより選ばれる少なくとも1種類よりなる分子鎖であることが好ましい。これにより、本発明の効果をより一層確実に得ることができる。

【0044】

【発明の実施の形態】実施形態例

本発明の実施形態例にかかる樹脂複合材料（試料1〜3）とその性能について、比較試料C1、C2と共に評価する。本例の樹脂複合材料について簡単に説明すると、図1に示すごとく、これらは複数種類のセグメント11、12とよりなるブロック共重合体タイプ熱可塑性エラストマの1種類のセグメント11に対し有機化クレイ12が分散している状態にある。

【0045】上記ブロック共重合体タイプ熱可塑性エラストマは、図2に示すごとく、1分子中に2つ以上の異なる分子連鎖よりなるセグメントを有するポリマである。図2(a)、(b)、(c)に、いわゆるAB型、ABA型、ABC型を例示した。同図において、セグメントA、セグメントB及びセグメントCはそれぞれ異なる分子鎖である。

【0046】次に、各試料や比較試料について説明する。試料1にかかる樹脂複合材料を構成するブロック共重合体タイプ熱可塑性エラストマは水添SBS（水添ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン）（商品名、タフテックH1013、旭化成製）である。このものは、ポリスチレンよりなるセグメントと水添ポリブタジエンとよりなるセグメントを有する物質である。

【0047】有機化クレイはオクタデシルアミンにより有機化したNa-モンモリロナイトである。なお、Na-モンモリロナイトは層状粘土鉱物で、多数のシートが積層されたような構造を有している。

【0048】試料1の製造方法について説明する。まず、Na-モンモリロナイト80gを80℃の水5000ミリリットルに分散させた。オクタデシルアミン28.5g、濃塩酸11ミリリットルを80℃の水2000ミリリットルに溶解し、この溶液を先のモンモリロナイト分散液に加えた。得られた沈殿物を濾過して、80℃の水で3回洗浄した。その後、凍結乾燥してオクタデシルアンモニウムで有機化したモンモリロナイトを得た。なお、灼残法により上記有機化したモンモリロナイトの無機分を測定したところ、68重量%であった。また、X線回折により上記有機化したモンモリロナイトの層間距離を測定したところ、22Åであった。

【0049】このような有機化したモンモリロナイト38.4gを水添SBSの400gと共に二軸押出機に投入し、両者を熔融混練した。混練温度は200℃、軸回転数は200rpmであった。二軸押出機より押出されて得られた樹脂の無機分を灼残法により求めたところ、5重量%であった。また、この樹脂を透過型電子顕微鏡

族、モンモリロナイト、バイデライト、サボナイト、ヘクトライト、マイカ等のスメクタイト族、パーミキュライト族の各種物質を挙げることができる。また、これらに限定されない、天然由来のものでも、天然物の処理品でも、膨潤性のフッ素化マイカのような合成品を用いることができる。また、上記有機化剤としては、これを構成する有機鎖の一つの炭素数が4以上であることが好ましい。

【0025】炭素数3未満の場合には、クレイを十分に疎水化することができないため、ポリマに対する相溶性が充分でなく、このため、セグメントに対して有機化クレイが十分に分散できなくなるおそれがある。なお、上記有機化剤は、樹脂複合材料の劣化が生じないかぎり、カルボン酸等の官能基を含有したものをを用いることもできる。また、上記有機化剤に含まれる官能基は、ブロック共重合体熱可塑性エラストマに含まれる官能基と反応可能であってもよい。また、上記有機化剤は、分岐構造、環状構造を持つものでもよい。

【0026】また、このような有機化クレイの中で、特に好ましいのは、有機オニウムイオンがクレイの表面にイオン結合することにより、有機化された有機化クレイである。このオニウムイオンとしては、例えば1～4級のアンモニウムイオン、ホスホニウムイオンが好ましい。

【0027】以下にオニウムイオンの一例を列記する。例えば、ブチルアンモニウム、ヘキシルアンモニウム、オクチルアンモニウム、デシルアンモニウム、ドデシルアンモニウム、オクタデシルアンモニウム、ブチルメチルアンモニウム、ヘキシルメチルアンモニウム、オクチルメチルアンモニウム、デシルメチルアンモニウム、ドデシルメチルアンモニウム、オクタデシルメチルアンモニウム等とすることができる。

【0028】また、ブチルジメチルアンモニウム、ペンチルジメチルアンモニウム、ヘキシルジメチルアンモニウム、ヘプチルジメチルアンモニウム、オクチルジメチルアンモニウム、デシルジメチルアンモニウム、ドデシルジメチルアンモニウム、オクタデシルジメチルアンモニウム等とすることができる。

【0029】また、ジブチルアンモニウム、ジヘキシルアンモニウム、ジオクチルアンモニウム、ジデシルアンモニウム、ジドデシルアンモニウム、ジオクタデシルアンモニウム等とすることができる。また、ブチルジメチルアンモニウム、ヘキシルジメチルアンモニウム、オクチルジメチルアンモニウム、デシルジメチルアンモニウム、ドデシルジメチルアンモニウム、オクタデシルジメチルアンモニウム等とすることができる。

【0030】また、トリブチルアンモニウム、トリヘキシルアンモニウム、トリオクチルアンモニウム、トリデシルアンモニウム、トリドデシルアンモニウム、トリオクタデシルアンモニウム等とすることができる。また、

ブチルトリメチルアンモニウム、ヘキシルトリメチルアンモニウム、オクチルトリメチルアンモニウム、デシルトリメチルアンモニウム、ドデシルトリメチルアンモニウム、オクタデシルトリメチルアンモニウム等とすることができる。

【0031】また、ジブチルジメチルアンモニウム、ジヘキシルジメチルアンモニウム、ジオクチルジメチルアンモニウム、ジデシルジメチルアンモニウム、ジドデシルジメチルアンモニウム、ジオクタデシルジメチルアンモニウム等とすることができる。また、テトラブチルアンモニウム、テトラヘキシルアンモニウム、テトラオクチルアンモニウム、テトラデシルアンモニウム、テトラドデシルアンモニウム、テトラオクタデシルアンモニウム等とすることができる。

【0032】また、12-アミノドデカン酸、18-アミノオクタデカン酸、アニリン、ピリジン、ピロールのアンモニウム塩等とすることができる。勿論、上述した各物質に限定されるものではない。

【0033】また、ホスホニウムイオンとしては、次のような塩から得られるイオンを挙げることができる。テトラエチルホスホニウムブロマイド、トリエチルベンジルホスホニウムクロライド、テトラ n -ブチルホスホニウムブロマイド、テトラ n -ブチルホスホニウム n 、 n -ジエチルホスホロジチオエート、テトラ n -ブチルホスホニウムベンゾトリアゾレート、トリ n -ブチルメチルホスホニウムアイオダイド、トリ n -ブチルオクチルホスホニウムブロマイド、トリ n -ブチルヘキサデシルホスホニウムブロマイド、トリ n -ブチルアリアルホスホニウムブロマイド、トリ n -ブチルベンゾイルホスホニウムクロライド、トリ n -オクチルエチルホスホニウムブロマイド、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムサルファイトが挙げられる。

【0034】また、本発明の樹脂複合材料において、ブロック共重合体タイプ熱可塑性エラストマに対する有機化クレイの量は、エラストマ100重量部に対して、有機化クレイは0.01～200重量部とすることが好ましい。これにより、耐熱性を高めることができ、またクリープ特性を高めることができる。

【0035】有機化クレイが0.01重量部未満である場合には、有機化クレイの量が少なすぎて、セグメント間を充分拘束できず、本発明の効果が得られなくなるおそれがある。一方、有機化クレイが200重量部を越えた場合には、クレイの分散が不充分となるおそれがある。なお、上記有機化クレイの量の上限は30重量部とすることがより好ましい。

【0036】また、本発明の樹脂複合材料において、上記ブロック共重合体タイプのエラストマがハードセグメントとソフトセグメントよりなる場合、上記ハードセグメントを構成する成分の100重量部に対して、上記有機化クレイは0.1～300重量部分散されていること

を構成するある層と他の層との間に上記セグメントが入り込んで、有機化クレイの層間距離が元よりも広くなった状態を指している。なお、この状態はX線回折を利用することで確認することができる。このようなインターカレートが生じることにより有機化クレイの表面とセグメントとの界面が大きくなる。よって、有機化クレイによってセグメントがより強く拘束されることとなる。よって、セグメント間の結合をより強くすることができる。

【0014】また、上記インターカレートにより有機化クレイの層間距離が少なくとも元の状態よりも10Å以上広がるのが好ましい。さらには30Å以上広がるのが好ましい。これにより、本発明の効果をより確実に得ることができる。なお、層間距離が100Å以上広がるのが更に好ましい。層間距離が広がることにより、有機化クレイにより拘束されるセグメントの割合が増えるため、セグメント間の結合がより強くなるためである。

【0015】また、上記有機化クレイが上記セグメントに分散する際には、有機化クレイの層構造が消失し、各層が単層となって、セグメントに対し分子分散した状態にあることが好ましい。単層となることにより、より有機化クレイがセグメントに対し均一に分散することができるため、有機化クレイにより拘束されるセグメントの割合が最も大きくなる。これにより、本発明の効果をより確実に得ることができる。なお、有機化クレイのすべてが単層となってセグメントに分散する必要はなく、数層程度が積層状態となったままで存在していても構わない。

【0016】次に、本発明の作用につき説明する。本発明の樹脂複合材料を構成するブロック共重合体タイプ熱可塑性エラストマは複数種類のセグメントよりなり、これらの少なくとも1種類のセグメントに有機化クレイが分散している。有機化クレイが分散したセグメントにおいては、有機化クレイがセグメントを拘束するため（後述する図1参照）、強い力でセグメント間が結合されることとなる。有機化クレイが分散していないセグメントでは、セグメント間が殆ど結合していない状態となる。

【0017】この有機化クレイにより結合されたセグメントが架橋ゴムにおける架橋点と同様の構造を形成するため、本発明の樹脂複合材料は常温において一般的なゴムと同様にしなやかな弾力性を得ることができる（後述する図3参照）。そして、有機化クレイによる拘束は熱の影響を受け難い。よって、耐熱性に優れた樹脂複合材料を得ることができる（実施形態例参照）。

【0018】以上、本発明によれば、耐熱性に優れ、常温においても架橋ゴムのようなしなやかな弾力性を有する、樹脂複合材料を提供することができる。

【0019】また、上述したごとく、本発明にかかる樹脂複合材料は高温で弾性率が低下し難く、高温において

も架橋ゴムに似た弾力性を持っている。このことから、本発明の樹脂複合材料は高温でのクリープ特性が向上することができる。

【0020】次に、本例の樹脂組成物を構成するブロック共重合体熱可塑性エラストマについて説明する。ブロック共重合体とは、1分子中に2つ以上の異なる分子連鎖よりなるセグメントを有するポリマである。図2(a)、(b)、(c)に、いわゆるAB型、ABA型、ABC型を例示したが、これらに限定されるものではない。なお、同図において、セグメントA、セグメントB及びセグメントCはそれぞれ異なる分子鎖である。

【0021】上記ブロック共重合体を構成するセグメントとなるポリマ種について以下に例示する。例えば、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリエステル、ポリアリレート、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、ポリブタジエン、ポリイソプレン、水添ポリブタジエン、水添ポリイソブレン、エチレン、プロピレン、ジエン共重合体、エチレン-ブテン-ジエン共重合体、ブチルゴム、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-水添ブタジエン共重合体、ポリエーテル、ポリサルホン、ポリケトン、ポリワタルアミド、ポリエーテルニトリル、ポリベンズイミダゾール、ポリイミド、ポリカルボジイミド、ポリイソフッ素化エチレン等のフッ素系ポリマ、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、液晶ポリマ、ポリシラン、ポリシロキサン等のシリコン系ポリマ、PMMA等のアクリル系ポリマ等が挙げられる。

【0022】また、上記ブロック共重合タイプ熱可塑性エラストマとして使用可能な市販のエラストマとしては、タフテック（旭化成）、ハイトレル（東レ・デュポン）、ペルブレン（東洋紡）、グリラックス（JSR）、ペバックス（東レ）、ダイアミド（ダイセル・ヒュルス）、エストラン（武田ハーディッシュウレタン工業）等が挙げられる。

【0023】上記ブロック共重合体熱可塑性エラストマとしては、数平均分子量が5,000~10,000,000であることが好ましい。分子量が10,000,000より大きい場合には、樹脂複合材料の加工性が低下するおそれがある。一方、分子量が5,000未満である場合には、樹脂複合材料の機械的物性が低下するおそれがある。なお、上記数平均分子量の下限の値は10,000とすることがより好ましい。

【0024】上記有機化クレイについて以下に説明する。上記有機化クレイとは、クレイ（粘土鉱物）を有機化剤で処理し、その表面に有機物を吸着及び／または結合させたクレイを示している。ここにクレイとしては、例えば、カオリナイト、ハロサイト等のカオリナイト